

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-093841  
(43)Date of publication of application : 25.04.1988

(51)Int.Cl.

C22C 38/00  
H01F 1/04

(21)Application number : 61-236886

(22)Date of filing : 04.10.1986

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(72)Inventor : YOKOYAMA TOSHIOCHI  
OHASHI TAKESHI  
TAWARA YOSHIO

## (54) RARE-EARTH PERMANENT MAGNET ALLOY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve saturation magnetization and coercive force at room temp., by constituting by specifying the ratio of a low rare earth-B-Fe alloy with a specific composition to an alloy prepared by rapidly cooling a molten substance of high rare earth-Fe.

CONSTITUTION: An alloy I consisting of, by weight, 20W35% R (Y, rare earth elements), 0.5W1.0% B, and the balance M (Fe, a mixture of Fe and Co) is prepared. On the other hand, an alloy II obtained by subjecting a molten substance consisting of 35W80% R and the balance X (Fe, a mixture of Fe and one or more elements among B, Al, Ti, V, Co, Zr, Nb, and Mo) to rapid cooling is prepared. Subsequently, the alloy I and the alloy II are blended in a ratio of 99.9:0.1W80:20, which is crushed and mixed and then is subjected to compacting and sintering to be formed into a permanent magnet. The alloy II provides a magnet having high saturation magnetization since it functions as a sintering auxiliary and causes reduction in oxygen content. Moreover, the alloy II has a coercive force-increasing effect and, when heavy rare earth elements are selected as the above R, the coercive force-increasing effect can be produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-93841

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 22 C 38/00  
H 01 F 1/04

識別記号  
3 0 3

庁内整理番号  
D-7147-4K  
H-7354-5E

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 希土類永久磁石合金

⑯ 特 願 昭61-236886

⑰ 出 願 昭61(1986)10月4日

⑱ 発 明 者 横 山 敏 一 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
磁性材料研究所内  
⑲ 発 明 者 大 橋 健 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
磁性材料研究所内  
⑳ 発 明 者 俵 好 夫 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
磁性材料研究所内  
㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号  
㉒ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

希土類永久磁石合金

## 2. 特許請求の範囲

- 重量百分比で20～35%のR(ただし、RはYを含む希土類元素の少なくとも1種以上)と、0.5～1.5%のBと、残部M(ただし、MはFeまたはFeとCoとの混合物)からなる合金Iと、35～80%のR(ただし、Rは上記と同じ)と残部X(ただし、XはFeまたはFeとB、Al、Ti、V、Co、Zr、Nb、Moの内の少なくとも1種以上との混合物)からなる溶融物の急冷により得られた合金IIとが、99.9:0.1～80:20の割合でなる希土類永久磁石合金。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種電気・電子機器材料として有用な磁気特性、とくには飽和磁化と保磁力にすぐれた希土類永久磁石合金に関する。

## (従来技術とその問題点)

近年、Coを必要としない希土類永久磁石としてNd・Fe・B系磁石が開発され、粉末や金法により残留磁束密度Brが12.3kG、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>が35MG・Gsの特性を持つ磁石が量産されている。ところが、この磁石の磁性をになう等のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の飽和磁化4πMsは16kGであるのに対し、上記のNd・Fe・B系磁石ではこれに比べてかなり低い値となっている。その理由は実際の磁石組成が化学量論比組成のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BよりもNd、Bが多く、Feが少ない組成、例えばNd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub>になっているためである。このNdが多くなる原因には2つあって、その1はこの磁石がNdの多い液相を必要とする液相焼結によって濃化されていることであり、他の1は製造工程中にNdが酸化して無駄になる量を見越してあらかじめNdを多くしているためである。したがって、より高い磁気特性のものを得るには工程における合金粉の酸化を最小限に抑え、

成を本来の  $Nd_2Fe_{14}B$  に近付けることが必要となる。ところで  $Nd \cdot Fe \cdot B$  系磁石の製造工程中における酸化の大きな原因は合金粉中に体積百分比で約20%存在する  $Nd$  に富んだ部分が非常に酸化され易いことにある。そこで  $Nd_2Fe_{14}B$  相と  $Nd$  に富んだ相とを別々の工程により製造することが考えられるが、 $Nd$  に富んだ相は磁石粉以上に酸化され易いため、これを抑制する方法を見出すことが先決となる。

一方、 $Nd \cdot Fe \cdot B$  系磁石はキュリー点  $T_c$  が約 310℃と低いので、磁気特性の温度による影響が大きく、使用温度に制約がある。とりわけ保磁力  $I_H$  の温度による影響は -0.6%/℃と大きく、最も問題になっている。このため、高温時に保磁力の値が低下しても使用に耐えられるように、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$  などの重希土類元素や  $Ti$ 、 $V$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$  などの遷移金属や  $Al$  の添加によって、室温での保磁力の値を高める方法が提案されている。しか

これを説明すると、本発明者らは前記問題点の解決のため種々検討の結果、(1)  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  との混合物を主成分とし母相を形成する前合金 I と、 $Y$  を含む希土類元素を主成分とする焼結助剤としての前合金 II とを個別に溶融・固火・粉砕したのち混合・焼結する、いわゆる二合金法により永久磁石合金の製造を行なうと、焼結助剤としての合金 II が母相を形成する合金 I の  $R_2M_{14}B$  相の結晶粒内の粒界近傍と  $R$  リッチ相内に偏在して分布する不均一組織を形成することを、電子プローブ微小分析器による結晶粒組織中の元素分布の測定によって確認し、そのことによって保磁力を従来以上に効果的に向上させるとともに、添加元素としての重希土類元素や遷移金属の使用量が少なく済むことのために、これらの使用によってもたらされる飽和磁化の低下を抑制できると、また (2) 溶融合金 II を急冷固火することによって製造工程中における希土類元素の酸化を抑制し、全磁石合金中の酸素量を低減させ

し、これらの保磁力増大元素の配合量が増加すると、得られる磁石の飽和磁化を減少させるので、その添加量には限界がある。このため少量で保磁力増大の効果のある添加元素を見出し、実用的な希土類永久磁石合金を開発することが必要である。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、高い飽和磁化を有し、室温においても高い保磁力を保持する希土類永久磁石合金の提供を目的とし、重量百分比で 20~35% の  $B$  (ただし、 $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の少なくとも 1 種以上) と、0.5~1.5% の  $B$  と、残部  $M$  (ただし、 $M$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  との混合物) からなる合金 I と、35~80% の  $R$  (ただし、 $R$  は上記と同じ) と残部  $X$  (ただし、 $X$  は  $Fe$  または  $Fe$  と  $B$ 、 $Al$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Co$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$  の内の少なくとも 1 種以上との混合物) からなる前磁物の急冷により得られた合金 II とが、99.9:0.1~80:20 の割合でなる希土類永久磁石合金に関するものである。

で、従来のものよりも化学量論比に近い組成のものとし、飽和磁化の向上が図れること、さらには (3) この永久磁石合金に用いられる希土類元素として、前述した  $Nd$  以外のすべての希土類元素と  $Y$  にも同様に適用し得ることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明において用いられる合金 I は前述したように、重量百分比で 20~35% の  $R$  で示される  $Y$  を含む希土類元素の少なくとも 1 種以上と、0.5~1.5% の  $B$  と、残部  $M$  が  $Fe$  または  $Fe$  と  $Co$  との混合物とから構成されるものであるが、この組成において  $R$  が 20% 以下では保磁力が低く、また  $R$  が 35% 以上であるか、 $B$  が上記範囲外の場合は、一合金法で得られた磁石と同等の保磁力および飽和磁化の低いものしか得られない。

この希土類元素としては  $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$  の内の少なくとも 1 種以上の軽希土類元素とくには  $Nd$  または  $Pr$  元素を選択することが好ましく、それにより最終製品と

しての永久磁石の飽和磁化を一層向上させると  
いう利点がある。

この合金Iの調製は成分中に占める希土類元素の割合が低く、この酸化による影響が少ないため、上記成分を通常採用されている高圧被炉への投入、溶解、铸型への鋳込み、粗粉砕、微粉砕等を行なうことにより達成される。

一方、合金IIは重量百分比で35~80%のRで示されるYを含む希土類元素の少なくとも1種以上と、残部XがFeまたはFeとB、Al、Ti、V、Co、Zr、Nb、Moの内の少なくとも1種以上との混合物とから構成されるが、ここでRが35%以下では焼結温度域での液相量が少なく焼結助剤としての効果が小さくなり、また80%以上では急冷時においても酸化が深く取扱いが困難となる。

さらに、この合金IIにおいて希土類元素として前述したのと同様の軽希土類元素を選択するときは、これが磁石組織内において焼結助剤として機能し、酸素量の低下をもたらすので、飽

和磁化の高い磁石を与える。

一方この希土類元素としてGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYの少なくとも1種以上の重希土類元素を選択するときは、焼結助剤としての効果のほかに保磁力増大効果を有する。

また、前述のXで定義される成分はFeまたはFeとB、Al、Ti、V、Co、Zr、Nb、Moの内の少なくとも1種以上の混合物が用いられ、これにより合金IIの保磁力を増大する効果がある。

この酸化し易い希土類元素を多く含有する焼結助剤としての溶融合金は、粉砕をし易くするためと、表面に耐酸化性を付与することによって希土類元素の酸化を抑制するために、急冷固化することが必要であるが、この場合の冷却速度としては1000℃/sec以上が好ましく、また溶融状態または粉末状に固化することが望ましい。冷却速度がこれ未満のときは溶融が厚くなり、粉末が粗くなったりするほか、粉砕

または合金Iとの混合の際の吸着酸素量が增大するため好ましくない。

上記急冷による溶融状態または粉末状への固化は、単ロール法、双ロール法等により溶融状態、またガスアトマイズ法、ロールによる粉体化法等により粉末状に、いずれも容易に達成することができる。

このようにして得られる合金IIは焼結温度域で溶融し、焼結助剤として働くので合金Iと同程度(〜3μm)の微粒にする必要はなく、その粉末粒度が合金Iよりも粗くてもよいために、合金IIの酸化を抑制できるという利点がある。

また合金IおよびIIは、99.9:0.1~80:20の割合で配合し、常法により粉砕混合、成形、焼結して永久磁石とすることができる。この配合の際の合金IIの添加量が0.1%以下では焼結助剤としての効果がなく、また20%以上では飽和磁化が大きく低下するため好ましくない。

合金I、IIの配合に当って、合金IIが溶融状

物のときは、まず粗粉砕により粗粒状にしたのち合金Iの粉末と混合するか、溶融状態のまま合金Iの粉末と混合したのち(または混合しながら)粉砕すればよく、また合金IIが粒径約20メッシュ以下の粉末状物のときは、そのまま合金Iの粉末と混合すればよく、この場合には改めて粉砕の必要がないためそれだけ酸素の吸着を抑制できる利点がある。

#### (発明の効果)

本発明によれば、

「1. 二合金法による母相形成合金中における焼結助剤合金の偏在組織の形成によって、  
1)得られる永久磁石の保磁力を従来以上に効果的に向上できる。

2)添加元素としての重希土類元素や遷移金属の使用量が少なく、飽和磁化の低下を抑制できる。

2. 製造工程中の酸化量を低減することによって、

1)永久磁石合金の組成を化学組成組成の $R_2 M_{14} B$

## 特開昭63-93841(4)

相に近ずけることを可能とし、その結果飽和磁化を高め、より高い最大エネルギー値を持つ永久磁石が得られる。

2) R、Fe、Bの主要3元素の内、最も高価なB元素の酸化によるロスが減少する。

3) 従来、合金粉を空气中で取扱う時間の制約が緩和され、製造コストが下がる。

4) 合金粉の着火の危険性が低くなり、歩留りが向上する。」

等の効果を奏する。

### (実施例)

次に、本発明の具体的態様を実施例により説明する。

#### 実施例1

出発原料として電解鉄、純度99.5%以上のBまたはフェロボロン、純度99.5%以上のNdを用い、それぞれ第1表に示す合金IおよびIIの組成および配合比となるように秤量し、それぞれの合金を高周波溶解炉に投入し、真空またはAr雰囲気中で溶解し、銅鉢型に流して冷却してインゴッ

トを得た。合金Iはディスクミルにより500 $\mu$ m以下の粒状にし、ボールミル粉碎用とした。合金IIは同様にして溶解後、約30m/secの速度で回転している鋼ロール上に噴出させて急速に急冷し、(急冷速度: 約10,000℃/sec) 條巻状にした。こうして得られた合金IおよびIIの平均粒径がそれぞれ1~10 $\mu$ mおよび1~500 $\mu$ mになるように、合金Iの粉碎途中で合金IIを加えてそれぞれの粉碎時間を調整しながら、 $\alpha$ -ヘキサン中でボールミルにて混合粉碎した。 $\alpha$ -ヘキサンを除去乾燥後、10kOeの磁場中で1t/cm<sup>2</sup>のプレス圧にて成形し、1000~1200℃で焼結し、さらに800℃にて1時間熱処理を加えて永久磁石とし、それぞれの磁気特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

同表において実験No. 1~3は本発明、No. 4~5は組成の異なる比較例、No. 6~7は合金IIを急冷しなかったときの比較例、No. 8~9は表に示す組成のものを一合金法により上至の合金Iと同様の条件で溶解、固化、粉碎後、上記と同様

にして永久磁石とした比較例である。なお、表中の組成は原子百分率、配合比は重量百分率を表わす。

第 1 表

実験 No.		合 金 I		合 金 II		残留磁化 kG	保 磁 力 kOe	最大エネルギー積 MG・Oe
		組 成	混合比 %	組 成	混合比 %			
1	本発明	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	90	Nd <sub>33</sub> Fe <sub>66</sub> B <sub>1</sub>	10	13.5	12.5	42.0
2	"	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	90	Dy <sub>33</sub> Fe <sub>66</sub> B <sub>1</sub>	10	13.0	19.0	39.5
3	"	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	94	Tb <sub>33</sub> Fe <sub>66</sub> B <sub>1</sub>	6	13.3	20.0	41.5
4	比較例	Nd <sub>8</sub> Fe <sub>88</sub> B <sub>8</sub>	90	Nd <sub>33</sub> Fe <sub>66</sub> B <sub>1</sub>	10	14.0	4.5	15.0
5	"	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	90	Nd <sub>90</sub> Fe <sub>8</sub> B <sub>2</sub>	10	11.4	13.0	30.0
6	"	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	90	Nd <sub>33</sub> Fe <sub>66</sub> B <sub>1</sub>	10	12.8	8.0	38.5
7	"	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	90	Dy <sub>33</sub> Fe <sub>66</sub> B <sub>1</sub>	10	12.6	13.5	36.6
8	"	組成: Nd <sub>15</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> 混合比: 100				12.0	10.5	34.5
9	"	組成: Nd <sub>13.5</sub> Dy <sub>1.5</sub> Fe <sub>77</sub> B <sub>8</sub> 混合比: 100				11.4	18.0	30.5

## 実施例 2

出発原料として電解鉄、純度99.5%以上のB、Co、Al、Nb、Ce、Pr、Nd、Tb、Dyの各成分を用い、それぞれ第2表に示す合金IおよびIIの組成および混合比となるように秤量し、実施例1と同様にして溶解、固化、混合粉砕して得られた微粉を用いて、異方性焼結体（実験No.10～14）を作成した。それぞれの焼結体の磁気特性を測定したところ、同表に示す結果が得られた。

比較のため、実験No.13の焼結体の最終組成（Nd<sub>13.3</sub>Fe<sub>72.8</sub>Co<sub>8.0</sub>B<sub>5.9</sub>）と同一の組成のインゴットを作り、一合金法によりn-ヘキサン中でボールミルを用いて湿式粉砕し、平均粒3.5μmの粉末とした。これを実施例1と同じ条件でプレス、焼結、熱処理し、磁気特性を調べたところ、残留磁化が1.5kG以下、保磁力が0.2kG以下、最大エネルギー積が1MG・Oe未満と非常に低い値であった。この原因は一合金法で作成した試料は十分に焼き焼けておらず見掛け密度が8.2g/cc

以下と低いためと考えられる。これに対し2合金法で作成した実験No.13による試料は、その見掛け密度が7.43g/ccで、真密度の86%以上まで焼き焼けていることが確認された。

第 2 表

実験 No.		合 金 I		合 金 II		残留磁化 kG	保 磁 力 kOe	最大エネルギー積 MGOe
		組 成	割合比 %	組 成	割合比 %			
10	本発明	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	94	Nd <sub>50</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>20</sub>	8	13.0	14.5	39.5
11	"	Nd <sub>13</sub> Fe <sub>81</sub> B <sub>6</sub>	94	Nd <sub>20</sub> Dy <sub>50</sub> Fe <sub>30</sub>	8	12.8	18.5	38.2
12	"	(Pr <sub>0.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> ) <sub>12</sub> Fe <sub>82</sub> B <sub>8</sub>	95	Tb <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	5	13.2	18.0	41.0
13	"	Nd <sub>12</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> ) <sub>82</sub> B <sub>6</sub>	96	Nd <sub>70</sub> Fe <sub>30</sub>	4	14.2	9.5	48.5
14	"	(Co <sub>0.1</sub> Pr <sub>0.9</sub> ) <sub>12</sub> Fe <sub>82</sub> B <sub>8</sub>	97	Nd <sub>25</sub> Dy <sub>25</sub> Fe <sub>30</sub> Co <sub>20</sub>	3	12.7	15.0	38.5

特許出願人 信越化学工業株式会社  
代理人・弁理士 山 本 亮



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**